

五、發明說明 (21)

丙烯酸，醯基氧或酸酯共聚物取代丙烯酸或甲基丙烯酸，醯基氧或酯之同元聚合物充作聚合主幹。此種共聚物係由一或多種可聚合烯基不飽和單體形成，其可進行陰離子或自由基聚合作用。具有丙烯酸和甲基丙烯酸單體之上述共聚單體中較佳者係乙烯和低級 1 - 鍵烯，諸如丙烯和 1 - 丁烯，苯乙烯和苯乙烯衍生物，諸如 X - 甲基苯乙烯，乙炔基醚和乙炔基氧基化合物，諸如丙烯腈和甲基丙烯腈。本發明實例中充作與丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯單體共聚之其它可使用單體包括不飽和二酸，二酯酐，諸如反式丁烯二酸，衣康酸，順式丁烯二酸，廣範圍之乙炔基單體，諸如醋酸乙炔基酯，乙炔基咪唑，乙炔基吡啶，甲基乙炔基酮，烯丙基縮水甘油醚，以及丙烯基醛胺。前述一或多種共聚單體之數量並不嚴苛，且其可於相當廣泛之範圍內變動。通常，可使用 20 至 80 % 之丙烯酸或甲基丙烯酸單體，以及 20 至 80 % 之一或多種前述共聚單體。最好使用分子量 (M_n) 為 1000 至 40000 之共聚物充作該聚合物主幹。

如熟如本技藝者所認可，該聚烯烴前臂可依上述其與丙烯酸和甲基丙烯酸同元聚合物偶合之相同方法與此種共聚物偶合。在每個實例中，官能化聚烯烴前臂對酸，醯基氧或酯官能度或該反應聚合主幹之莫耳比確使所需之臂數目偶合於主幹上；該比率在 1 : 100 至 10 : 1 範圍內。

前述種類之分支聚合物亦可由不同之途徑製備，其中

五、發明說明 (22)

，末端胺，羥基或鋰烷氧基官能聚烯烴前臂先與一種二官能聚合單體反應。本具體化實例中，可使用一種丙烯酸或甲基丙烯酸經由酯或鹽胺偶合連結偶合該聚烯烴前臂。當聚烯烴前臂偶合完成後，再對形成之偶合單體單獨或以一或多種前述共聚單體進行慣用之自由基或陰離子聚合作用，以形成對應之聚合物其具有由丙烯酸或甲基丙烯酸單體衍生出之重複單位發出之聚烯烴臂。特別是可使用會導致梳齒狀結構第二文聯作用之二甲基丙烯酸乙烯乙二醇酯製得一種奈膠狀分支聚烯烴。用於進行該聚合反應之反應技術係慣用者，且可於敘述進行丙烯酸和甲基丙烯酸之自由基和陰離子聚合反應條件之文獻中查得。例如，見聚合物科學 & 工程百科 (1 9 8 8)，John Wiley & Sons, Inc.，13 卷，1702-1867 頁，以及第 1 卷，221-224 頁，235-251 頁 (Bamford)。

依本發明其它具體化實例，可使用一種順式丁烯二酸酐和乙烯共聚物或順式丁烯二酸酐，乙烯和一或多種低級之 α - 烯烴諸如丙烯和 1 - 丁烯或苯乙烯之共聚物形式之反應聚合物。如本發明之觀念，可使用含有 85 至 95 % 乙烯和 5 至 15 % 順式丁烯二酸酐之共聚物。如此，該官能化引入羥基或胺基之聚烯烴前臂可利用酯和 / 或鹽胺連結與乙烯 / 順式丁烯二酸酐共聚物偶合。或者，使用以一種胺官能化之聚烯烴時，亦可利用亞胺連結節使該聚烯烴前臂與乙烯 / 順式丁烯二酸酐共聚物主幹偶合。該胺官能化聚烯烴前臂與一種乙烯 / 順式丁烯二酸酐共聚物形成對應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

訂



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (24)

基或胺基之聚烯烴前臂可經由與順式丁烯二酸酐基偶合形式之酯，醯胺或亞胺連結，與SMA聚合物偶合為前述乙烯／順式丁烯二酸酐主幹。

與上述相似之分支聚合物可使用 α ， β -不飽和酐，諸如順式丁烯二酸酐充作與胺基或羥基末端聚烯烴前臂反應之二官能聚合單體製備之。該胺基或羥基反應形成具有一種亞胺或酐，酯鍵之新不飽和聚烯烴前臂。可對該新前臂之不飽和單獨或與乙烯或苯乙烯進行慣用自由基或陰離子聚合，製成共聚物主幹。或者，可使用其它可與乙烯和／或苯乙烯共聚之單體，例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯製造三聚物主幹。

依本發明其它具體化實例，可以（有時必須）使用部分水解之醋酸乙烯基酯聚合物充作反應聚合物主幹。如熟悉本技藝者所知，醋酸乙烯基酯可利用自由基聚合機制聚合成聚醋酸乙烯基酯，然後再使用酸性或鹼性狀態大致或完全水解，以去除殘留垂懸羥基之聚合物主幹上之乙酯基垂懸。通常，本發明實例中，聚醋酸乙烯基酯可水解至50至80%程度。因此，充作該聚合物主幹之聚合物含有50至80%醇基和20至50%之乙烯基醋酸酯基。此種產物由多個來源銷售。

在一變化中，使用醋酸乙烯基酯-乙烯基醇聚合物充作本發明實例之反應聚合主幹，其可與C₁-C₄脂族醛或酮反應轉化，分別形成對應之縮醛或縮酮。此種反應和其製成之聚合物係熟悉本技藝者所知，且其有多個銷售來源

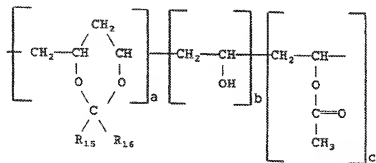
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (25)

。此種聚合物係指聚 (乙 烯 基 縮 醛 或 聚 (乙 烯 基 縮 酮) ，
而且通常含有該結構：



其中 R_{15} 和 R_{16} 分別為氫或 C_{1-10} 烷基 (例如，甲基，乙基等)。市售之聚 (乙 烯 基 縮 醛) 和 聚 (乙 烯 基 縮 酮) 通常含有 75 至 95 重量 % 之縮醛 (或縮酮) (a) ， 6 至 25 重量 % 之乙烯基醇 (b) 和 0 至 13 重量 % 之醋酸乙烯基酯 (c) 。本發明實例之比例並非絕對嚴苛，且由熟悉本技藝者認可，超過這些範圍之比例同樣可使用。雖然其對本發明實例並非絕對，但是該具體化實例中使用之聚合物主幹數量平均分子量 M_n 通常以 1000 至 40000 較佳。

本文之聚烯烴前臂可利用多種技術與聚乙炔基醇 / 醋酸乙炔基酯或聚 (乙 烯 基 縮 醛 / 縮 酮) 與其它乙炔基醇基或醋酸乙炔基酯之組合偶合。例如，可使用一種上述經官能化導入羧酸基或醯基氨基之聚烯烴前臂。當該聚烯烴前臂以該方式官能化時，該羥基可以慣用技術以酯化反應與乙炔基醇之羥基反應，或以轉酯化反應與醋酸乙炔基酯之醋酸酯基反應。

五、發明說明 (26)

或者，可使用經官能化之聚烯烴前臂，其中引入一種酯基，諸如一種簡單脂族酯，或有時引入一種含有殘留基團酯基，諸如甲苯磺酸酯基或甲磺酸酯基之酯類較佳。此種酯基同樣可依已知之技術與反應聚合主幹之醋酸酯官能度或羟基官能度反應。

使聚烯烴前臂與聚乙炔醇／醋酸酯主幹偶合之其它技術係使用一種羟基官能化聚烯烴前臂進行反應。該聚烯烴前臂之（末端）羟基藉由甲苯磺酰氯反應轉化成甲苯磺酸酯，於該聚烯烴前臂上產生（末端）甲苯磺酸酯基。其具有與主幹上聚乙炔基醇／醋酸酯之羟基官能基直接反應形成對應醚連結或與醋酸酯基反應進行轉酯化形成對應酯連結。

依本發明其它具體化實例，亦可使用本技藝中已知之樹枝狀體聚合結構充作反應主幹。此種樹枝狀體描述於，例如美國專利 4, 587, 329 和 4, 737, 550 號以及 WO 93 / 1417 和 WO 95 / 02008，本文提出這些文獻以供參考。樹枝狀體係三向高度分支聚合物分子，其包括一個核和許多由該核分子輻射出之分支代。這種分支代係由經許多官能基連結之重複單位構成，而且藉由官能基終止該最終代。

如先前公告所述，樹枝狀體係藉助其它反應步驟，由一個核或一起始核開始形成之大分子。通常，於此種樹枝狀體。

合成中發生之反應實際上係選擇性反應；其表示沒有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (27)

或實際上沒有所需之副反應發生。

本發明較佳實例中，該核分子最好是一個含有二或多個官能基（即，其可進行二或多個化學反應）且最多含有 1.0 或更多官能基之分子。該核可由氨，水，甲醇，聚伸甲基二胺，二伸乙基三胺，二伸乙基四胺，四伸乙基五胺，直線或分支聚乙烯亞胺，甲基胺，羥基乙基胺，十八基胺，聚氨基烷基芳烴，諸如 1, 3, 5 - 三 - (氨基甲基) 苯，三 (氨基烷基) - 胺，諸如三 (氨基甲基) 苯，三 (氨基烷基) 胺，諸如三 (氨基乙基) 胺，雜環胺，諸如咪唑啉和吡啶，羥基乙基氨基乙基胺，巯基乙基胺，嗎啉，哌嗪，季戊四醇，山梨糖醇，甘露糖醇，衛矛醇，肌醇，聚伸烷基多元醇，諸如聚伸乙基乙二醇和聚伸丙基乙二醇，乙二醇類，諸如伸乙基乙二醇，1, 2 - 二巯乙烷，聚伸烷基聚硫醇，膦， α - 胺基己酸，甘氨酸，硫酚，酚，三聚氰胺和其衍生物，諸如三聚氰胺三 (六伸甲基二胺) 之集合中選出。依本發明方法，最好使用由聚伸甲基二胺，乙二醇和三 (1, 3, 5 - 胺基甲基) 苯 (A E B) 集合中選出之核。充作核心更佳之聚伸甲基二胺係六伸甲基二胺，伸乙基二胺和 1, 4 - 二氨基丁烷 (D A B)。

若情況需要，亦可使用含上述官能基之共聚物充作該樹枝狀大分子之核。此種共聚物實例係苯乙基。順式丁烯二酸亞胺共聚物，聚伸乙基亞胺和諸如聚氧化丙烯聚苯乙烯和乙烯 - 丙烯 - 二烯共聚物等以一或多種上述官能基（諸如 NH_2 基）官能化之聚合物。

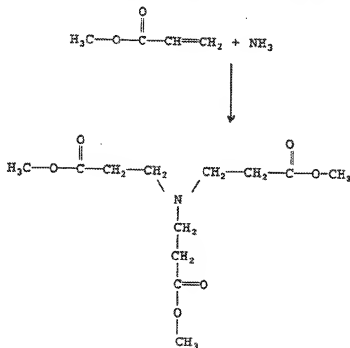
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

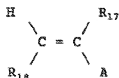
樂

only



其次將前述結構與諸如伸烷基二胺之多官能化合物反應，產生下列結構而形成一種聚氨基胺：

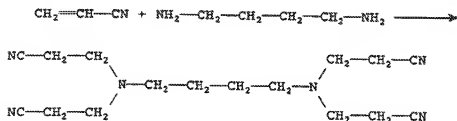
五、發明說明 (30)



其中 $\text{R}_{17} = \text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$; $\text{A} = -\text{C}\equiv\text{N}$; R_{18} 係氫或具有 1 至 8 個碳原子之烷基。

可使用之極適用乙烯基氫單位係丙烯腈和甲基丙烯腈。

如熟悉本技藝者所認可，可藉由丙烯腈和充作核之 1, 4 - 二氨基丁烷反應製造一種樹枝狀體，其依下列反應進行：



上述結構中，氨基氫化成對應胺基以結束第一生產代。然後，這些胺可與一種多官能單體再進行反應，該多官能單體可與先前使用之多官能基相同或不同。例如，可使前述胺終端化合物與額外數量之丙烯腈反應，或可使用一種完全不同之二官能基單體，諸如一種上述烷酯或甲基丙烯酸酯。通常，本發明實例中使用之樹枝狀體數量平均分子數為 3 0 0 至 1 0 0 0 0，其部分依最終大分子所需結構而定。與該樹枝狀體型主幹偶合之聚烯烴前臂數量依該樹枝

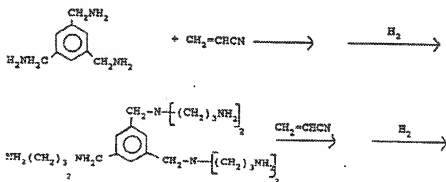
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

狀體分子之分支或端基而定。本發明實例中，含有 1 至 5 個具 4 至 6 4 個分支或端基之產生代的樹枝狀體較有用。

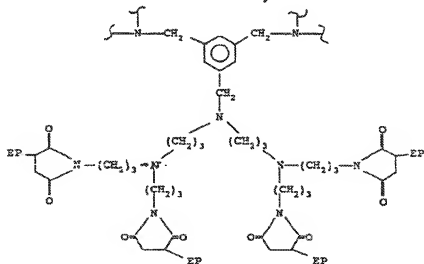
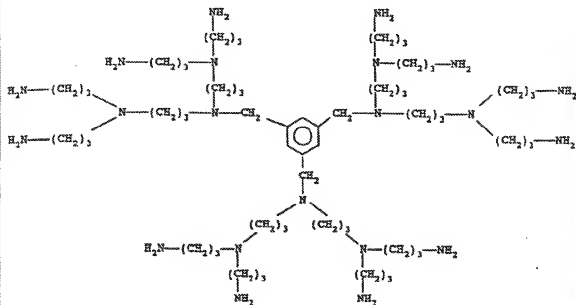
可使用不同途徑製備本發明使用之樹枝狀體。例如，可使 1, 3, 5 - 三 (氨基甲基) 苯與丙烯腈反應形成一種含有 1 2 個氨基之樹枝狀體充作第二產生代樹枝狀體：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

案

訂

五、發明說明 (33)

藉由第一次官能化該終端不飽和聚烯烴以使該聚烯烴具有可與胺基或羥基反應之官能基，使該聚烯烴前臂可與前述樹枝狀體之自由氨基或羥基偶合。如熟悉本技藝者已知，可官能化該聚烯烴前臂以引入羧酸酐基或醯基氨基，二者中任一都可與樹枝狀體之氨基或羥基反應，使該聚烯烴臂與樹枝狀體偶合形成一種高度分支結構。這種羧基和／或醯基氣可以多種技藝製造。

技術之一係進行酮酸化反應，並使該有機硼烷與二氧代硼反應形成對應酸基，然後其可輕易轉化成對應之醯基氣。或者，如上述，該聚烯烴前臂可藉由一種，例如烯反應方式與順式丁烯二酸酐反應。或者，其亦可利用由鈷或鎢衍生之觸媒（已知用於該目的者）進行醛化反應，使該聚烯烴前臂轉化成對應醛。然後可經由一種史契夫鹼反應使醛衍生聚烯烴前臂可與含末端胺基之樹枝狀體反應，形成一種亞胺鍵，其可氫化以添加熱安定性，或可提供用於其它化學改良之新雙鍵。

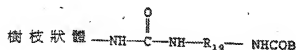
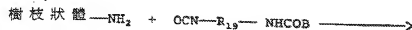
或者，羥基末端聚烯烴前臂可與甲苯磺醯氯反應轉化成其甲苯磺醯酯。該甲苯磺醯酯末端聚烯烴前臂可與一種胺末端樹枝狀體反應形成一種胺連結或與羥基末端樹枝狀體反應形成該聚烯烴前臂之醚連結。

或者，亦可將該聚烯烴前臂轉化成對應環氧化物，然後其可與存在樹枝狀體之自由氨基或羥基反應。環氧化作用同樣可使用熟悉本技藝者所知之過酸化學法進行。

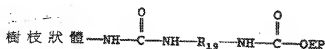
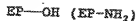
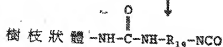
每個實例中，衍生之聚烯烴前臂可與樹枝狀體主幹之

五、發明說明 (34)

羥基或氨基反應形成一種以該樹枝狀體為核，而聚烯烴臂自核延伸出之高度分支聚合物。相同之普通型高度分支聚合物亦可將存在於具有含一異氰酸酯或異硫氰酸酯基分子之樹枝狀體主幹之胺或羥末端基延伸製得。因此，存在於新穎樹枝狀體主幹之異氰酸酯或異硫氰酸酯基可與如上述衍生以引入羥基末端或胺基末端之聚烯烴前臂反應，利用氨上述異氰酸化反應引入該聚烯烴前臂。這些分支聚合物具有經相當熱穩定之胺酯或脲連結與樹枝狀體主幹偶合之聚烯烴臂。以下列程式可列舉選擇性嵌段多官異氰酸酯之系列反應：



熱



上述反應順序中之 $-\text{NHCOR}-$ 基表示一經嵌段異氰酸酯官能，且 R_{10} 係該異氰酸酯之殘餘，且其係一烷基，芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

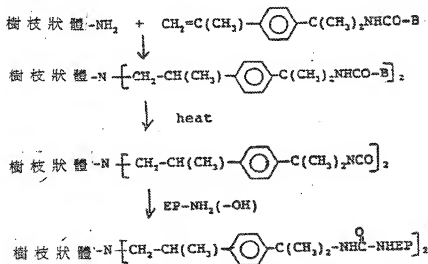
裝

訂

五、發明說明 (35)

基，環烷基或烷芳基較佳。該嵌段分子是任何一種具有活性氫之分子。該嵌段分子可於隨後通常 $150^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ 反應中熱去除。代表性嵌段分子係酚，甾醇諸如甲基乙基酮甾，仲醇，諸如，2-乙基己醇，己內酯。進行該嵌段和去嵌段之反應條件係本技藝中已知者。

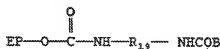
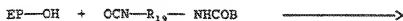
另一種使用選擇性嵌段二異氰酸酯之途徑係使用異氰酸乙炔基酯，諸如甲基丙烯酸異氰酸乙酯 (IEM) 或異氰酸 m-異丙基 α ， α -二甲基苯酯 (TMI)。該 IEM 或 TMI 之異氰酸酯官能度最好經嵌段，然後以慣用之邁克爾反應與胺基終端樹枝狀體結合成樹枝狀體分子。如前述，然後將該樹枝狀體加熱進行去嵌段再產生異氰酸酯官能，其以下列程式再與胺基或羟基末端聚烯烴前臂反應：



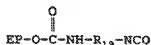
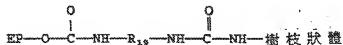
上述種類分支聚合物之可能聚烯烴臂數目通常為原樹枝狀體胺基末端分支數目之二倍，而且通常選用具有 4 至 16 個胺基末端分支之樹枝狀體。

五、發明說明 (36)

或者，已經衍生導入羥基或胺基之聚烯烴前臂可與一種選擇性嵌段多官能異氰酸酯或異硫氰酸酯反應。如此製得之衍生聚烯烴前臂可加熱以去除異氰酸酯官能度之嵌段，第二反應步驟中，再與該樹枝狀體之胺基或羥基端基反應。前文可以下圖表示：



熱

樹枝狀體-NH₂

二種實例中，該聚烯烴前臂經由脲胺酯鍵與該樹枝狀體主幹偶合。

如熟知本技藝者所認可，可使用其它多官能偶合化合物代替異氰酸酯，使該聚烯烴前臂與樹枝狀體之多官能基化學連結。亦適用之連結化合物係二和三羧酸及其對應酯或酐，氨基烷基醇和鹵烷基胺，鹵烷基醇。

製備星狀分支聚烯烴中最適用者係由具有不飽和聚羧酸酯對稱多元胺之邁克爾反應製得之樹枝狀主幹。該反應係如衣康酸甲酯與三（乙基氨基）苯之反應，其中第一次

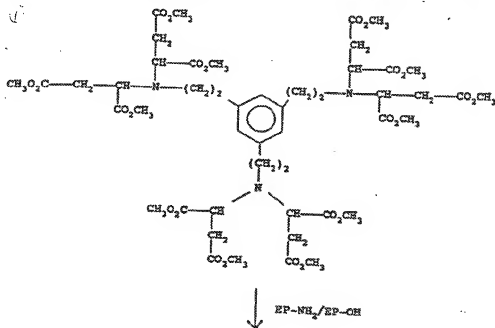
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

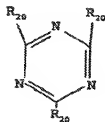
五、發明說明 (37)

生產之產物具有 12 個偶合聚烯烴臂用之殘基位置。第一次生產之樹枝狀體可藉由例如 1, 4 - 二氨基丁烷和甲基衣康酸酯或核心胺之交替作用擴張，三 (乙基氨基) 苯可擴張成具有一或多個 N - 甲苯磺醯氮丙啶之產生代，以擴張臂之數目。具有衣康酸甲酯之分支數目係由四個因素之一擴張，其中每個胺基位於核心或分支樹枝狀體主幹：



12 臂星狀物

適於充作製備樹枝狀體主幹之三聚氰胺衍生物係下列代學式定義之結構：



五、發明說明 (38)

其中， R_{20} 係 $NH_2 - (CH_2)_x OH$ ，
 $-(CH_2)_x NH_2$ ， $-NH(CH_2)_x CO_2H$ ，
 $-NH(CH_2)_x OH$ ， $-NH(CH_2)_x NH_2$ 或
 $-COCH_3$ ，而且 x 為 $1 - 5$ 。

樹枝狀體之一般製備上，反應順序係逐步方式進行。因此，可於任一產生代或半個產生代改變該多官能化合物，並引入不同多官能化合物，賦予該樹枝狀體主幹特別官能或特色。本觀念之一項具體化實例中，其特殊特色係抗氧化特性，諸如芳族多元胺化合物所具有者。因此，用於形成最後產生代樹枝狀體之多官能試劑必須是一種可以與具有抗氧化特色之芳族多元胺化合物反應者。該芳族多元胺與該樹枝狀體反應後，其產生代可重複，原有產生代可重複，或其可依序與一種聚烯烴前臂偶合，形成一種具有抗氧化特性且以樹枝狀體分子充作核或主幹之分支聚合物。

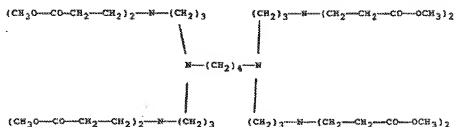
本發明觀念可由許多特殊技術表示。例如，可使用二氨基丁烷充作核，然後其與丙烯腈反應，隨後氫化形成前述第一產生代樹枝狀體。該樹枝狀體轉化成對應胺後，於下一步驟與一種甲基丙烯酸酯反應形成具有以下結構之半個產生代：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

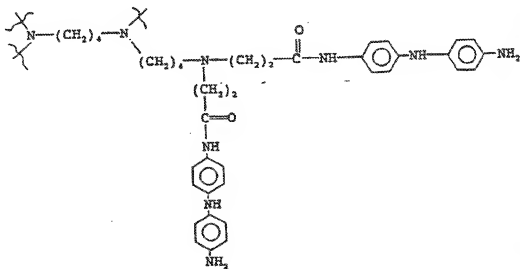
製

訂

五、發明說明 (39)



下一步驟中，與一種具有抗氧化特性之芳族胺化合物反應完成上述樹枝狀體之產生代。許多此種化合物係已知者，包括 4, 4'-二氨基二苯基胺。其它適用之化合物係氨基烷基經取代吩噻嗪；後者之代表係 4, 4'-雙-(2-氨基乙基)-吩噻嗪。這些含有芳族胺基之化合物係與含醋酸酯基之樹枝狀體端基反應形成具有芳族多元胺之對應鹽胺。該新穎之樹枝狀主幹係該反應之產物，可以下列表示表示之：



如此可瞭解前文結構中之不飽和鍵含有相同基團。

然後，含有末端胺基之樹枝狀主幹可與一種含有，例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

如末端順式丁烯二酸酐基之官能化聚烯烴前臂反應，以使聚烯烴前臂與胺基偶合形成一種將聚烯烴前臂與樹枝狀體，結構連結之亞胺。因此，該大分子含有聚烯烴前臂以及一種芳族多元胺基以改善該樹枝狀體之抗氧化特色。亦注意到該含有聚烯烴臂之每一分支亦含有一種一對一分佈之芳族多元胺基。

如熟悉本技藝者所認可，亦可使用上述吩噻嗪以及其它芳族多元胺化合物代替 4, 4'-雙-(2-氨基乙基)吩噻嗪。

亦如熟悉本技藝者所認可，同樣可使用形成該樹枝狀體試劑之其它結果。然而，重要的是前述樹枝狀體與芳族多元胺反應之前具有可與該芳族多元胺基反應之官能基，如上可將含抗氧化劑芳族多元胺化合物與樹枝狀體分子結合。亦如熟悉本技藝者所認可，同樣可使用前述偶合機制將該聚烯烴前臂與該種樹枝狀體之末端胺偶合。亦可使用一種以末端環氧基或末端羧酸或鹽基氨基或一種甲苯磺酸酯官能化之聚烯烴前臂代替含有順式丁烯二酸酐基之聚烯烴前臂。

另一種替代技術係經由一種結合異氰酸乙烯基酯形式之二官能可聚合單體之聚合反應直接偶合聚烯烴前臂。此種單體實例係前述 I E M 和 T M I。如本具體化說明，該胺基或羥基末端聚烯烴經由異氰酸酯官能度直接與 T M I 或 I E M 反應形成一種具有脲，胺酯鍵之新穎不飽和聚烯烴前臂。該新穎前臂之不飽和可單獨或與其它已知用於進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

A

訂